

4. 57-61055, Apr. 13, 1962, PREPARATION OF ANTHRAQUINONE DYE, SHUJI KAWAMURA, et al., CORP 5462

57-61055

LJO: 4 of 4

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain in a good yield, a high purity anthraquinone dye dyeing a synthetic fiber in bluish green, by the reaction of a specific isoindoline with an alkylating agent in the presence of a quaternary ammonium compd. and an acid scavenger.

CONSTITUTION: 1 Oxo 3 imino 4,7 diamino 5,6 phthaloyl-isoindoline is reacted with an alkylating agent in an aq. medium in the presence of a quaternary

57-61055

LJO: 4 of 4

ammonium compd. and an acid scavenger, or 1,4-diaminonaphthoquinone 2,3-dinitrile is reacted with a caustic alkali in an aq. medium contg. an alcohol to prepare 1 oxo 3 imino 4,7 diamino 5,6-phthaloylisoindoline, which is subsequently reacted with an alkylating agent in the presence of a quaternary ammonium compd. and an acid scavenger. Thus, an anthraquinone dye formula (wherein R is alkyl, alkoxyalkyl, cycloalkyl, aryl, hydroxy alkyl, aralkyl, alkoxyalkyl, etc.) is obtained.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-61055

⑬ Int. Cl.³
C 09 B 5/62

識別記号

庁内整理番号
6464-4H

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月13日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ アントラキノン系染料の製造法

⑯ 発明者 岡崎勇

柏原市太平寺2丁目12-5

⑰ 特 願 昭55-137937

⑱ 発明者 西栗正夫

⑲ 出 願 昭55(1980)10月1日

枚方市香里ヶ丘6丁目4番5号

⑳ 発明者 河村伸二

㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社

豊中市曾根東町2丁目10番4-448号

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

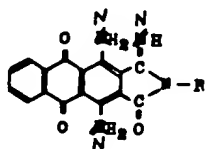
明 細 書

1. 発明の名称

アントラキノン系染料の製造法

2. 特許請求の範囲

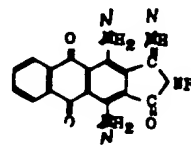
- (1) ノーオキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを水性媒体中、第Ⅱ群アンモニウム化合物および脱脂剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする一般式



(式中、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリーロキシアルキル基、アラール基、アラールアルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルフリル基を被わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

- (2) ノーオキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを水性媒体中、苛性アルカリと反応させて、ノーオキソ-3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンとし、引き続き第Ⅱ群アンモニウム化合物および脱脂剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする一般式



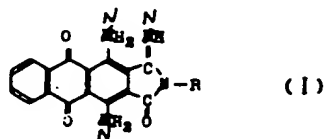
(式中、Rは飽和もしくは不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アリーロキシアルキル基、アラール基、アラールアルコキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、フルフリル基を被わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は、アントラキノン系染料の改良された製造法に関する。

更に詳しくは、本発明は、ノオキソー3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンを水性媒体中、第Ⅱ級アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする一般式(Ⅰ)



(式中、Rは飽和^{もしくは}不飽和アルキル基、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、アールオキシアルキル基、アラール基、アラールオキシアルキル基、ヒドロキシアルキル基、^{または}アルフリル基を表わす。)

で示されるアントラキノン系染料の製造法、あるいは、4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジニトリルをアルコール類を含む水性媒体中、苛性アルカリと反応させて、ノオキソー

においては、副生成物の除去が困難であるため、染料としての色相が暗味方向となる。さらに、イソインドリンの合成法のうち、脱離剤を使用する方法は、脱離剤が多く、また次のアルキル化工程との連続は困難である。アルコール系溶媒中で合成する方法は、収率もよく、アルコール-不活性溶媒系で反応を行なうことによりアルキル化工程との連続も可能であるが、先に述べたように不活性溶媒の減圧蒸留あるいは水蒸気蒸留による回収工程が必要である。

本発明者らは、イソインドリンの合成およびアルキル化に明して工業的に有利に行なう方法に関して鋭意検討した結果、アルコール類を含む水性媒体中で第Ⅱ級アンモニウム化合物の存在下に、4-ジアミノアントラキノ-2,3-ジニトリルを苛性アルカリと反応させると高い反応率でイソインドリンが生成し、引き続いて、脱離剤の存在下、アルキル化剤と反応させると高収率で高純度の一般式(Ⅰ)で示される染料が得られることを見出し、本発明を完成

し、イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリンとし、引き続いて第Ⅱ級アンモニウム化合物および脱離剤の存在下にアルキル化剤と反応させることを特徴とする単記一般式(Ⅰ)で示されるアントラキノン系染料の製造法である。

ノオキソー3-イミノ-4,7-ジアミノ-5,6-フタロイルイソインドリン(以後、イソインドリンと略す)の合成法としては、従来中で合成する方法(特公開54-29490)、あるいはアルコール系溶媒中で合成する方法(特公開47-26413、特公開50-14250)が知られている。また、引き続くアルキル化に関しては不活性溶媒中で合成する方法(特公開41-3712)、水溶液で合成する方法(特公開49-18087)などが知られている。

しかしながら、アルキル化に関する合成法については、不活性溶媒を使用する場合、減圧蒸留あるいは水蒸気蒸留による溶媒の回収工程が必要である。また、水溶液によるアルキル化に

した。

本発明において、アルコール類はアルキル化反応時に蒸留回収することができ、また、第Ⅱ級アンモニウム化合物はアルキル化反応後伊藤からアルカリを用いることにより、第Ⅱ級アンモニウムハイドロオキシドとして、そのまゝ、または有機溶剤により抽出分離、その後により逆抽出することにより、無駄なく回収再利用することができる。

本発明において第Ⅱ級アンモニウム化合物としては、具体的に次のものがあげられる。

テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、トリノブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムメチル硫酸塩、テトラエチルアンモニウムエチル硫酸塩等の低級アルキルⅡ級アンモニウム化合物、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロリド、オクタリルジメチルアンモニ

ウムタロリド等の高級アルキル α 級アンモニウム化合物

トリメチルベンジルアンモニウムタロリド、トリエチルベンジルアンモニウムタロリド等のトリアルキルベンジルアンモニウム化合物

メーメチルピリジニウムタロリド、メーエチルピリジニウムタロリド、メーブチルピリジニウムタロリド、メーラウリルピリジニウムタロリド、メーステアリルピリジニウムタロリド等のメーアルキルピリジニウム化合物およびメーアルキルピコリニウム化合物

上記化合物に対応する硫酸塩、リン酸塩、酢酸塩あるいはそれらの混合物

工業的にはトリメチルベンジルアンモニウムタロリド、トリエチルベンジルアンモニウムタロリド等のトリアルキルベンジルアンモニウム化合物、あるいはテトラエチルアンモニウムタロリド、テトラローブチルアンモニウムブロミド等の低級アルキル α 級アンモニウム化合物が好ましく用いられる。

ール、イソプロパノール、イソブタノール、メチルセロソルブ、エチレングリコールなどがあげられる。脱脂剤としては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸ナトリウムなどがあげられ、またアルキル化剤としては Δ -80₃Rあるいは Δ -E (Δ は、脂肪族あるいは芳香族環基、Eはハロゲン原子、Rは前記と同じ意味を移わす。)があげられる。

イソインドリンの合成においては、一般に50~100℃の温度、またアルキル^化剤は、70~160℃の温度で反応を行なうことができる。

アルキル化剤した後、冷却後、そのまま伊満し、水洗またはメタノール洗浄の後、水洗を行ない、目的染料を単離する。

本発明方法により得られる染料は、合成繊維とくにポリエステル系合成繊維を緑青色に染色するのに好適である。

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

第 α 級アンモニウム化合物の使用量は、用いる第 α 級アンモニウム化合物によっても異なるが、たとえばベンジルトリエチルアンモニウムタロリドの場合、水性媒体と第 α 級アンモニウム化合物の和に対し5~8の重量多、好ましくは1.5~6の重量多である。第 α 級アンモニウム化合物の親油性がこれより強い場合、添加量は更に少なくてよく、また逆に親油性が弱い場合はこれよりも多く使用することにより目的は達成される。

本発明において、第 α 級アンモニウム化合物の添加は、アルキル化工において必要であり、イソインドリンの合成段階においては必要ではないが、前もって添加しておいて^後行なう方が^後利である。^後が^後である。

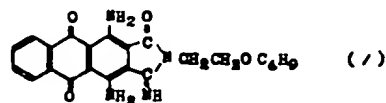
本発明において、水性媒体と第 α 級アンモニウム化合物からなる反応水溶液または水懸濁液は、出発物質に対して1~8重量倍が使用される。

アルコール類としては、メタノール、エタノール

実施例中、部とあるのは重量部である。

実施例1

1. α -シアミノアントラキノン-2,3-ジニトリル 20.0部、苛性ソーダ 3.1部、メタノール 4.0部、ベンジルトリエチルアンモニウムタロリド 2.5部、水 2.5部の混合物を60℃で2時間保温した後、冷却する。ソーダ灰 11.4部と γ -ブチルエンスルホンプロピルエチルエステル 35.0部を加え、この混合物を昇温し、メタノールを蒸留回収した後、105~110℃で4時間反応させる。70℃に冷却し、メタノール 4.0部で希釈した後、冷却、伊満、洗浄して乾燥する。蒸留器の下部式の染料(1)が24.8部得られた。



この染料は、ポリエステルを鮮明な緑青色に染める。

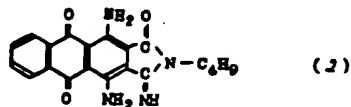
実施例 2

1, 4-ジアミノアントラキノン-2, 3-リニトリル 20.0部、苛性ソーダ 3.1部、メタノール 30部、テトラローブチルアンモニウムブロミド 1.5部、水 2.5部の混合物を 70℃で 1時間保温した後、冷却する。ソーダ灰 13.0部とエトキシエチルブロミド 18.9部を加え、この混合物を昇換し、メタノールを蒸留回収した後、105~110℃で 8時間反応させる。70℃に冷却し、メタノール 40部で希釈した後、冷却、伊通、洗浄して乾燥する。実施例 1と同じ染料(1)が 23.2部得られた。

実施例 3

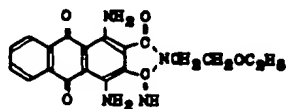
1, 4-ジアミノアントラキノン-2, 3-リニトリル 20.0部、苛性ソーダ 3.1部、イソプロパノール 30部、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド 2.0部、水 1.5部の混合物を 70℃で 1時間保温した後、冷却する。ソーダ灰 13.0部とパトリエンズルホン酸ブチルエステル 30.0部を加え、この混合物を昇

換し、イソプロパノールを蒸留回収した後、105~110℃で 8時間保温する。反応終了後、イソプロパノール 30部で希釈し、冷却、伊通、洗浄して乾燥する。高純度の下記式の染料(2)が 22.1部得られた。



実施例 4

1-オキソ-3-イミノ-4, 7-ジアミノ-5, 6-フタロイルイソインドリン 2.0部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 2.5部、水 2.5部、ソーダ灰 12.0部およびパトリエンズルホン酸エトキシエチルエステル 25.7部の混合物を 105~110℃で約 8時間反応させる。70℃に冷却した後、メタノール 40部で希釈し、冷却、伊通、洗浄、乾燥する。高純度の下記の染料(3)が 22.0部得られた。



この染料はポリエステルを鮮明な緑青色に染める。

実施例 5~12

前記実施例 1 に於いて、アルキル化剤を下記のものに変えてそれぞれ同様に反応させることにより、R として下記のものをもつ染料が得られる。

実施例番号	アルキル化剤	R	ポリエステル繊維上0色相
5	パラトルエンズルホン酸イソプロピルエステル	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	緑青色
6	パラトルエンズルホン酸ブチルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	・
7	パラトルエンズルホン酸フェニルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	・
8	フェニルエチルブロマイド	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	・
9	ベンジルオキシエチルブロマイド	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$	・
10	パラトルエンズルホン酸フルフリルエステル	$-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}-$	・
11	パラトルエンズルホン酸エトキシエチルエステル	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	・
12	パラトルエンズルホン酸シクロヘキシルエステル	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	・